

Tetraepoxy[22]annulen(2.2.2.0)¹⁾: ein neuartiges Tetraepoxy-verbrücktes, neutrales, aromatisches [22]Annulen

von Gottfried Märkl*, Heinrich Sauer, Jürgen Stiegler, Peter Kreitmeier und Thomas Burgemeister

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

Tetraepoxy[22]annulene(2.2.2.0): a Tetraepoxy-Bridged Neutral Aromatic [22]Annulene of a New Type

We describe the synthesis of tetraepoxy[22]annulene(2.2.2.0) **4**, the first aromatic annulene of type **B** by a cyclizing twofold *Wittig* reaction of 2,2'-bifuran-5,5'-dicarbaldehyde (**5**) and the bis[phosphonium] salt **8**. The configuration of **4**, mainly determined by NMR spectroscopy is (*Z,E,Z*). According to the UV/VIS spectrum and the ¹H-NMR data, the electronic situation in **4** is quite different from that of tetraepoxy[22]annulene(3.0.3.0) **2** and tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) **3**. According to variable-temperature ¹H-NMR spectroscopy, **4** is a highly dynamic system, where the (*E*)-double bond rotates around the adjacent σ -bonds. At *ca.* -130° , this dynamic process is frozen, and **4** appears as a diatropic aromatic system; the free activation energy of the rotation ΔG^\ddagger is *ca.* 8.75 kcal/mol.

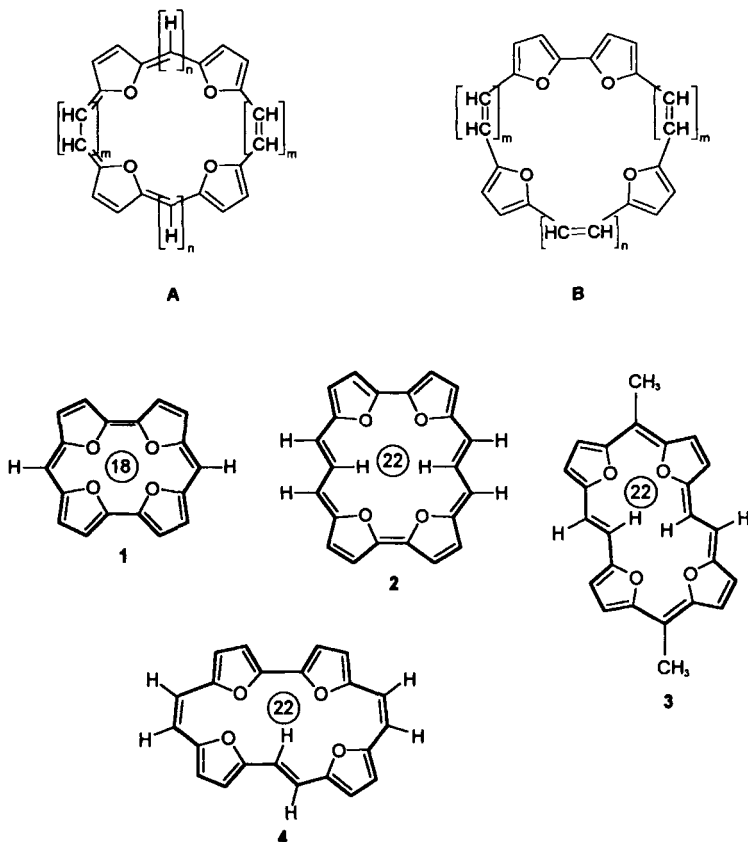
1. Einleitung. – Die Wechselbeziehungen zwischen Annulenen und Porphyrinen bzw. dikationischen Porphyrinen sind experimentell am weitesten bei den Tetraepoxy-verbrückten Annulenen verifiziert. Während [18]Annulen [**1**] erst bei -80° – wenn seine konfigurative und konformative Mobilität eingefroren ist – aromatisch diatrop und [16]Annulen [**2**] aus dem gleichen Grund erst bei -130° antiaromatisch paratrop ist, wird durch das Einführen von Epoxy-Brücken (Einbau von Furan-Ringen) die konformative und auch die thermische Stabilität der Annulene wesentlich erhöht.

Die vierfach Epoxy-verbrückten Annulene, Tetraepoxy[20]annulen(1.1.1.1)¹⁾ (Tetraoxaisophlorin), Tetraoxa[24]porphyrinoid(1.1.1.1)²⁾ [**3**] und Tetraepoxy[20]annulen(2.0.2.0) (Tetraoxa[20]porphyrinoid(2.0.2.0)) [**4**] sind relativ stabile, antiaromatische, paratrope Ringsysteme, das hochdynamische Tetraepoxy[24]annulen(2.2.2.2) (Tetraoxa[24]porphyrinoid(2.2.2.2)) [**5**] erlangt paratrope Eigenschaften erst bei -78° . Durch eine Zweielektronen-Oxidation gehen diese Antiaromaten in die aromatischen, diatropen dikationischen Systeme Tetraoxa[18]porphyrin(1.1.1.1) [**6**], das Tetraoxaporphycen [**4**] und Tetraoxa[22]porphyrin(2.2.2.2) [**5**] über.

Neutrale aromatische Tetraepoxyannulene mit 18, 22, 26 oder 30 π Elektronen lassen sich mit den allgemeinen Formeln **A** und **B** beschreiben. Der einfachste Vertreter, das Tetraepoxy[18]annulen(1.0.1.0) **1** (**A**, $m = 0$, $n = 1$) ist bislang nicht bekannt. Von den Tetraepoxy-verbrückten [22]Annulenen wurde das Tetraepoxy[22]annulen(3.0.3.0) **2** (Tetraoxa[22]porphyrin(3.0.3.0)), (**A**, $m = 0$, $n = 3$) bereits im Arbeitskreis von *E. Vogel* hergestellt [**7**], das isomere Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **3** (**A**, $m = n = 1$) haben wir

¹⁾ Ziffern in Klammern nach einem Namen geben die Zahl der Atome zwischen den Furan-Ringen an. Die Nummerierung der Tetraepoxyannulene ist willkürlich; für systematische Namen, s. *Exper. Teil*.

²⁾ Epoxy-verbrückte Annulene, die sich durch eine Zweielektronen-Oxidation in die dikationischen Tetraoxaporphyrine überführen lassen, wurden auch als Porphyrinoide bezeichnet.



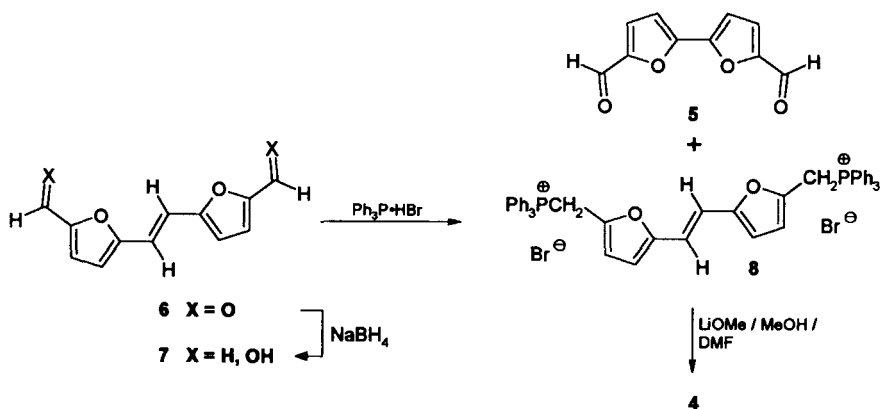
kürzlich beschrieben [8]. In dieser Arbeit stellen wir mit dem Tetraepoxy[22]-annulen(2.2.2.0) **4** ein weiteres Isomeres dieser Reihe vor.

2. Ergebnisse. – 2.1. *Synthese von Tetraepoxy[22]annulen(2.2.2.0) 4*. Nachdem die *McMurry*-Reaktion aus unsymmetrischen Bausteinen, dem 2,2'-Bifuran-5,5'-dicarbaldehyd (**5**) und dem 5,5'-(Ethen-1,2-diyl)bis[furan-2-carbaldehyd] (**6**), mit Sicherheit ein Produktgemisch erwarten liess, wurde der Dicarbaldehyd **6** über das Diol **7** in das Bisphosphonium-Salz **8** übergeführt. Die cyclisierende zweifache *Wittig*-Reaktion von **5** mit dem aus **8** erhältlichen Bis-ylid unter Beachtung des Verdünnungsprinzips sollte zum Zielmolekül **4** führen (*Schema 1*).

Die Herstellung des Dicarbaldehyds **5** durch *Ullmann*-Kupplung von 5-Bromofuran-2-carbaldehyd wurde bereits mehrfach beschrieben [9][10] (Ausbeute 25%). Einen besseren Zugang zu **5** eröffnet die Metallierung des Dioxolan-Derivats von Furan-2-carbaldehyd, anschliessende oxidative Kupplung mit CuCl₂ und Acetal-Spaltung mit 10% Salzsäure [11] (Ausbeute 53%).

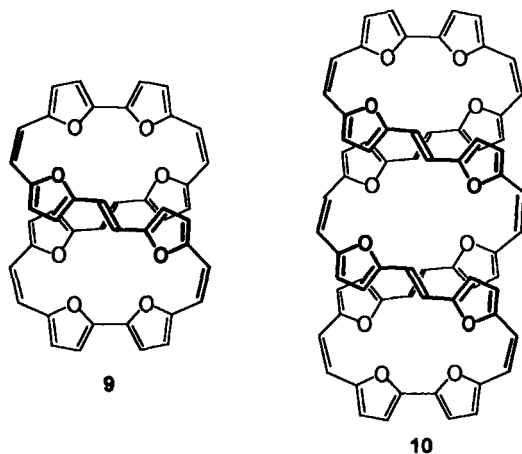
Der Dicarbaldehyd **6** ist aus (*E*)-2,2'-(Ethen-1,2-diyl)bis[furan] [10] durch Umsetzung mit BuLi/DMF [12a] bzw. nach *Vilsmeier* (DMF/POCl₃) [12b] in 45 bzw. 89% Ausbeute zugänglich. Die *Wittig*-Reaktion von 5-(Dimethoxymethyl)furan-2-carbaldehyd mit

Schema 1



dem Ylid aus dem Dimethyl-acetal des [(5-Formylfuran-2-yl)methyl]triphenylphosphonium-bromids und anschliessende Acetal-Hydrolyse [13] liefert **6** in nur 37% Ausbeute. Die Reduktion von **6** zum Diol **7** gelingt leicht mit $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ in EtOH/THF in 86% Ausbeute.

Die Wittig-Reaktion des Dicarbaldehyds **5** mit dem aus **7** erhaltenen Bis-phosphonium-Salz **8** (74% Ausbeute) bzw. dem hieraus gebildeten Bis-ylid erfolgt in abs. DMF bei 75° unter Lichtausschluss und unter Anwendung des Verdünnungsprinzips (Mariotti'sches Rohr). Das Zielmolekül **4** fällt nach chromatographischer Reinigung (Al_2O_3 ; SiO_2) als rot-braune bis violette, metallisch schimmernde Nadeln an (Ausbeute 15%), neben reinem Octaoxa[44]porphyrinoid(2.2.2.0.2.2.2.0) **9** (4%) und zwei Gemischen von **9** (total < 1%) und Dodecaoxa[66]porphyrinoid(2.2.2.0.2.2.2.0.2.2.2.0) **10** (die Konfigurationen von **9** und **10** sind willkürlich).



Das UV/VIS-Spektrum von **9** ist von dem von **4** (Fig. 1) deutlich verschieden. Gegenüber den Soret-Banden von **4** bei 352 und 369 nm ist die intensive Doppelbande von **9**

(478, 506 nm) um ca. 130 nm bathochrom verschoben. In **4** auftretende längerwellige Absorptionen bei 422–470 nm (die *Q*-Banden zugeordnet werden können) werden in **9** nicht beobachtet. Die UV/VIS-Spektren der Gemische **9/10** gleichen dem von **9** weitgehend, allerdings sind die λ_{\max} -Werte auch der Mischfraktionen untereinander nicht identisch³⁾.

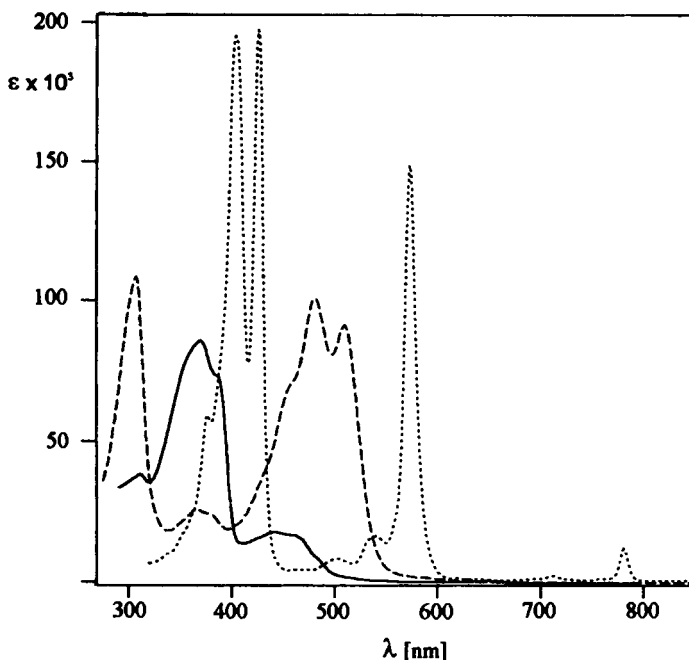


Fig. 1. UV/VIS-Spektren (CH_2Cl_2) von **3** (·····), **4** (---) und **9** (—). λ_{\max} (ϵ): UV/VIS (**3**): 379 (44000), 406 (194000), 428 (174000), 500 (9600), 532 (10000), 574 (101700), 783 (4000) nm. UV/VIS (**4**): 289 (36900), 352 (80100), 369 (74000), 422 (17100), 449 (16700), 470 (12500) nm. UV/VIS (**9**): 287 (118600), 366 (28200), 478 (105200), 506 (100600) nm.

2.2. *Spektroskopie von Tetraepoxy[22]annulen(2.2.2.0)* **4**. Das UV/VIS-Spektrum des Tetraepoxy[22]annulens(2.2.2.0) **4** ist völlig verschieden von dem des Tetraepoxy[22]annulens(2.1.2.1) **3**. Während in **4** das längstwellige Absorptionsmaximum eine breite Bande bei 422–470 nm (ϵ 17100–12500) ist, tritt in **3** neben den intensiven scharfen Banden bei 406 und 428 nm noch eine starke Bande bei 574 nm (ϵ 101700) auf; im Gegensatz zu **4** sind in **3** bei 700–800 nm noch mehrere *Q*-Typ-Übergänge zu beobachten.

Interessanterweise ist das UV/VIS-Spektrum des Tetraoxaepoxy[22]annulens(3.0.3.0) **2**, das ebenfalls zum Typ A gehört, dem von **3** ausserordentlich ähnlich (λ_{\max} 395

³⁾ Über Untersuchungen zur Konfiguration von **9**, insbesondere die Möglichkeit einer 8er-Konformation ('figure-eight structure'), wie sie kürzlich von E. Vogel und Mitarbeitern für Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0) [14] und Octaphyrin(2.1.0.1.2.1.0.1) [15] beschrieben wurde und die Chemie von **9** insbesondere die Frage der Oxidierbarkeit zum 42 π -aromatischen, dikationischen Octaoxa[42]porphyrin wird an anderer Stelle berichtet.

(145300), 402 nm (268100), *Q*-Banden bei 560–800 nm). Die elektronischen Verhältnisse in **2** und **3** (Typ **A**) sind ganz offenkundig nicht mit denjenigen in **4** (Typ **B**) vergleichbar. Das paratrophe Tetraepoxy[20]annulen(1.1.1.1) (Tetraoxaisophlorin) besitzt ein den aromatischen Macrocyclen **2** und **3** vergleichbares UV/VIS-Spektrum (intensive Banden bei 310–350 nm und langwellige Absorptionen im *Q*-Bandenbereich bei 600–900 nm). Das Tetraoxaisophlorin ist wie **2** und **3** – völlig im Gegensatz zu den violetten Nadeln von **4** – grau bis schwarz.

Die in Fig. 2 aufgetragenen Mittelwerte der Absorptionsmaxima im *Soret*-Bandenbereich der neutralen, diatropen Tetraepoxy[22]annulene vom Typ **A** (s. **2** und **3**), der diatropen Tetraepoxyannulene vom Typ **B** (s. **4**), der dikationischen Tetraoxa[22]porphyrine sowie der zugehörigen Tetraoxy[24]porphyrinoide zeigen, dass in den dikationischen, diatropen Porphyrinen und den neutralen, diatropen Epoxy-verbrückten [22]Annulenen vom Typ **A** gleichartige elektronische Verhältnisse (Entaromatisierung der Furan-Ringe) vorliegen. Ebenso sind die Verhältnisse in den antiaromatischen Tetraoxa[24]porphyrinoiden und den aromatischen verbrückten Tetraepoxy[22]annulenen vergleichbar, hier bleibt die Aromatizität der Furan-Bausteine erhalten (Fig. 2).

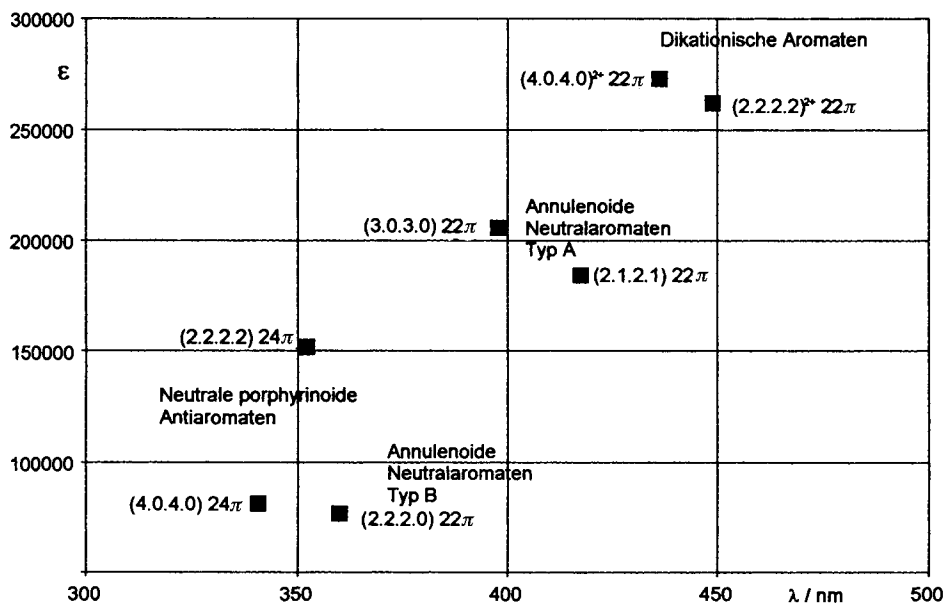


Fig. 2. Mittelwerte der Absorptionsmaxima im *Soret*-Bereich der dikationischen 22π-Porphyrine, der 24π-Porphyrinoide und der Epoxy-verbrückten Annulene vom Typ **A** bzw. **B**. Tetraoxa[22]porphyrin(2.2.2.2)-Dikation (HClO₄): 438 (295600), 460 (229000). Tetraoxa[22]porphyrin(4.0.4.0)-Dikation (HClO₄): 432 (280000), 440 (266500). Tetraoxa[24]porphyrinoid(2.2.2.2) (CH₂Cl₂): 346 (128000), 358 (175000). Tetraoxa[24]porphyrinoid(4.0.4.0) (CH₂Cl₂): 333 (72500), 349 (88500).

Das ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, (D₈)THF, 21°) von **4** (Fig. 3) lässt auf eine C_{2v}-Symmetrie schließen, für die nur eine Rotationsdynamik der (*E*)-Ethendiyl-Brücke verantwortlich sein kann (s.u.). Die für **4** angegebene Struktur ist mit Hilfe eines NOESY-Experiments bestimmt worden.

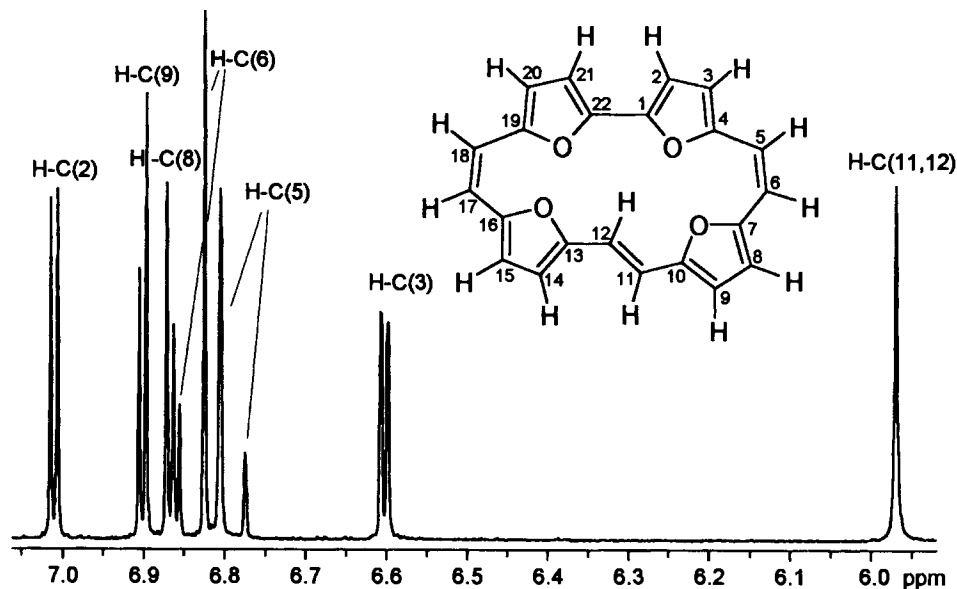


Fig. 3. ^1H -NMR-Spektrum von **4**¹⁾ (400 MHz, (D_8)THF) bei 21°

Der diamagnetische Ringstrom in **4** indiziert sich im ^1H -NMR-Spektrum bereits durch die δ -Werte der äusseren Perimeterprotonen bei 6.79 und 6.84 ppm. Das s der Protonen der rotierenden (*E*)-Ethendiyl-Brücke (H–C(11) und H–C(12)¹⁾) liegt als verbreitertes Signal bei 5.97 ppm und hebt sich deutlich von den dicht zusammenliegenden Signalen der übrigen Protonen ab. Im NOESY-Experiment zeigt dieses s einen ausgeprägten Kreuzpeak mit dem Furan-Signal bei 6.90 ppm, das H–C(9) zugeordnet werden muss. Das *AB*-Signal für H–C(9) resultiert aus der Kopplung mit H–C(8) (6.87 ppm ^1H , ^1H -Spinentkopplung). Die $^3J(\text{H–C}(5), \text{H–C}(6))$ -Kopplungskonstante von 12.4 Hz bestätigt die (*Z*)-Konfiguration der Ethendiyl-Brücke.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** werden neben 4 Signalen für die quartären C-Atome 7 Signale für die tertiären C-Atome beobachtet, deren Zuordnung mit Hilfe eines ^{13}C , ^1H -Korrelationsspektrums möglich ist (s. *Exper. Teil*).

Die aufgrund der NMR-Spektren erfolgte Zuordnung der (*Z,E,Z*)-Konfiguration für **4** wird durch semiempirische Rechnungen auf AM1-Niveau untermauert [16]. Die für die verschiedenen Konfigurationen von **4** ermittelten Standardbildungsenthalpien ΔH_f (Tab.) belegen, dass das (*Z,E,Z*)-Isomere das energieärmste System ist.

Tabelle. Standardbildungsenthalpien der Konfigurationsisomeren von **4**

| Konfiguration von 4 | Geometrie | ΔH_f [kcal/mol] | $\Delta\Delta H_f$ [kcal/mol] |
|----------------------------|--|-------------------------|-------------------------------|
| (<i>E,E,E</i>) | schüsselartig | 117,61 | |
| (<i>Z,E,E</i>) | stark verzerrt, nichtplanar | 105,43 | 12,7 |
| (<i>Z,Z,E</i>) | verzerrt, 1 Furan-Ring (C(7)–C(10) bzw. C(13)–C(16)) ¹⁾ ist nach innen verdreht | 94,95 | 10,48 |
| (<i>Z,E,Z</i>) | der Bifuran-Teil ist verdreht, ansonsten planare Geometrie | 88,40 | 6,55 |

2.3. *Nachweis der Moleküldynamik in 4 durch ^1H -NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur.* Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **4** legen die Annahme nahe, dass in **4** ein dynamisches System vorliegt, in dem die (*E*)-Ethendiyl-Brücke um die benachbarten σ -Bindungen zu den Furan-Ringen rotiert. Die Bestimmung der Linienbreite des Signals für die Protonen $\text{H}-\text{C}(11)$ und $\text{H}-\text{C}(12)^1$ ($w_{1/2} = 0.75 \text{ Hz}$, $w_{1/2}(\text{SiMe}_4) = 0.33 \text{ Hz}$) legt diese Vermutung ebenfalls nahe. ^1H -NMR-Messungen bei variabler Temperatur in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$ 1:1 (Messungen bis -130° möglich; s. Fig. 4) bestätigen die Moleküldynamik von **4**.

Während als Ergebnis der schnellen Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücke bei 21° die Protonen $\text{H}-\text{C}(11)$ und $\text{H}-\text{C}(12)$ magnetisch und chemisch äquivalent sind und als *s* bei 5,97 ppm auftreten, kommt es bei Abkühlung

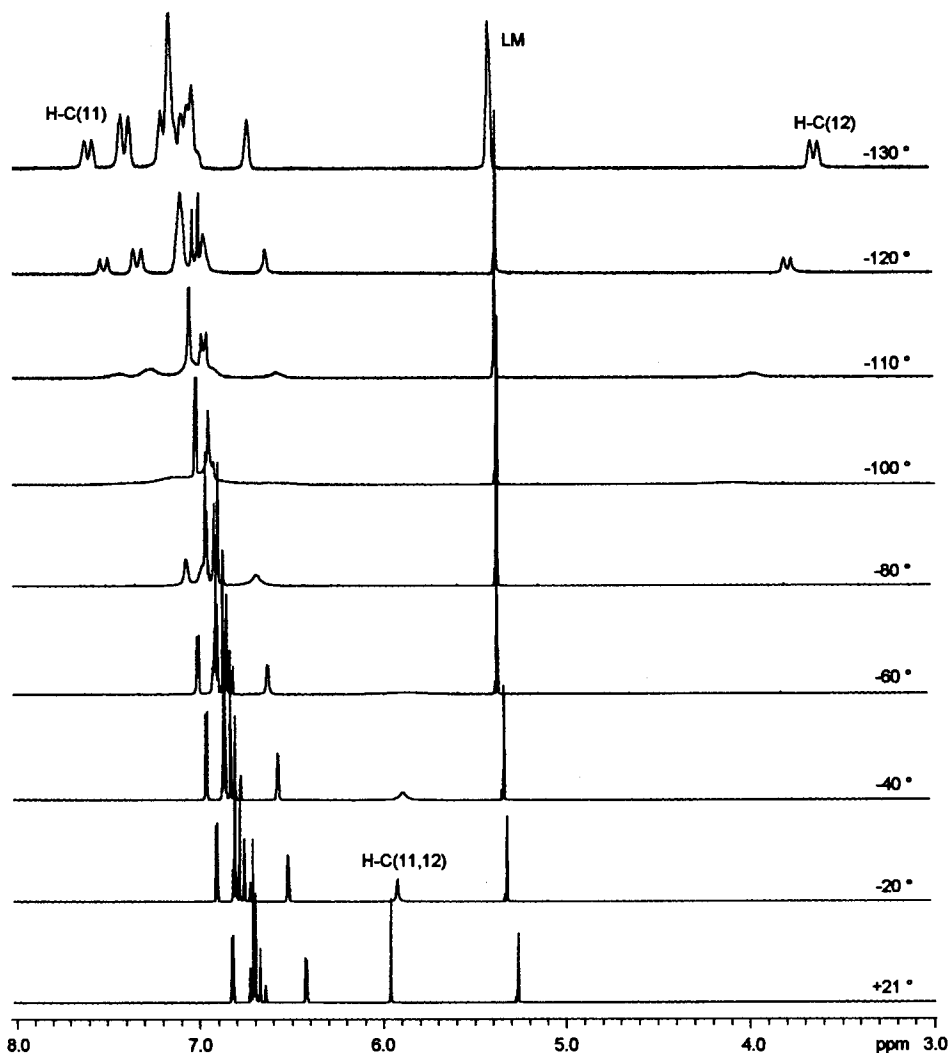


Fig. 4. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von **4** in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$ von $+21^\circ$ bis -130° . LM = Lösungsmittel.

zu einer zunehmenden Linienverbreiterung des *s* (s. *Fig. 4*). Gleichzeitig verändern sich die *AB*-Systeme der Protonen der (*Z*)-Ethendiyl-Brücken. Die äusseren Linien der *AB*-Systeme verschwinden, die Intensität der inneren Linien nimmt zu. (Bei -40° in (D_6)THF ist für die Protonen der (*Z*)-Ethendiyl-Brücken nur noch ein *s* erkennbar.) Bei -40° verbreitert sich das Signal von H–C(11) und H–C(12) stark. Zwischen -60° und -100° verschwindet es völlig, und ab -100° bildet sich bei *ca.* 4 ppm das Signal für das innere Perimeterproton H–C(12) aus. Bei -130° ist die Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücke (C(11)=C(12)) so stark verlangsamt, dass sich für H–C(11)/H–C(12) ein *AX*-Spektrum, $^3J = 16,0$ Hz, ausbildet. Die δ -Werte der Perimeterprotonen (H–C(12) bei 3,59 ppm und H–C(11) bei 7,60 ppm) belegen überdies eine eindeutige Zunahme des diatropen Ringstroms.

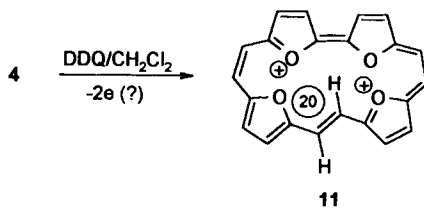
Während die maximale Verteilungsbreite zwischen den inneren und äusseren Perimeterprotonen bei 21° 0,88 ppm beträgt, steigt der Wert bei -130° auf 4,01 ppm. Der gegenüber der Verteilungsbreite von 15,61 ppm im neutralen, aromatischen Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **2** deutlich geringere Wert ist wohl darauf zurückzuführen, dass in **4** (im Gegensatz zu **3**) die Konjugation des Pericyclus ohne Aufhebung der Furan-Aromatizität möglich ist.

Die aus den NMR-Spektren bei variabler Temperatur erhaltenen Daten erlauben für die Rotation eine Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = 33$ kJ/mol = 8,75 kcal/mol. Dieser Wert liegt deutlich niedriger als z. B. für das dynamische Tetraoxa[24]porphyrinoid(2.2.2.2) mit $\Delta G^\ddagger = 46 \pm 3$ kJ/mol ($11,0 \pm 1$ kcal/mol).

2.4. *Oxidationen des diatropen Tetraepoxy[22]annulens(2.2.2.0) zum antiaromatischen, paratropen Tetraoxa[20]porphyrin(2.2.2.0)-Dikation 11.* Cyclovoltammetrische Untersuchungen der [24]- und [28]Porphyrinoide belegen in allen Fällen reversible Oxidations- und Reduktionsreaktionen zu den aromatischen Dikationen und Dianionen über die entsprechenden Radikalkationen und -anionen. CV-Messungen von **4** zeigen sowohl oxidativ wie reduktiv nichtreversible Prozesse auf, es werden drei Übergänge beobachtet, wahrscheinlich finden zwei 1-Elektronen-Übergänge statt, gefolgt von irreversiblen Prozessen.

Die chemische Oxidation von **4** wurde mit DDQ (4,5-Dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril) in abs. CH_2Cl_2 durchgeführt (*Schema 2*). Einem augenblicklichen Farbumschlag von braun-rot nach braun-grün folgt innerhalb weniger Minuten das Ausflocken eines schwarzen Niederschlags **11**, der sich in CF_3COOH mit tiefblauer

Schema 2



Farbe löst. *Fig. 5* zeigt das UV/VIS-Spektrum des Oxidationsprodukts **11** in CF_3COOH . Es ist bekannt, dass in antiaromatischen $4n\pi$ -Systemen der 'HOMO-LUMO' gap wesentlich kleiner ist, so dass die Absorptionsmaxima eine deutliche bathochrome Verschiebung erfahren. Die intensive Absorptionsbande bei 675 nm könnte also für die Bildung von **11** sprechen. Das 1H -NMR-Spektrum des Oxidationsprodukts hingegen zeigt zwei extrem breite Signale bei 8,6–6,0 ppm und 3,4–2,8 ppm, die nicht im Sinne einer Bildung von **11** interpretiert werden können.

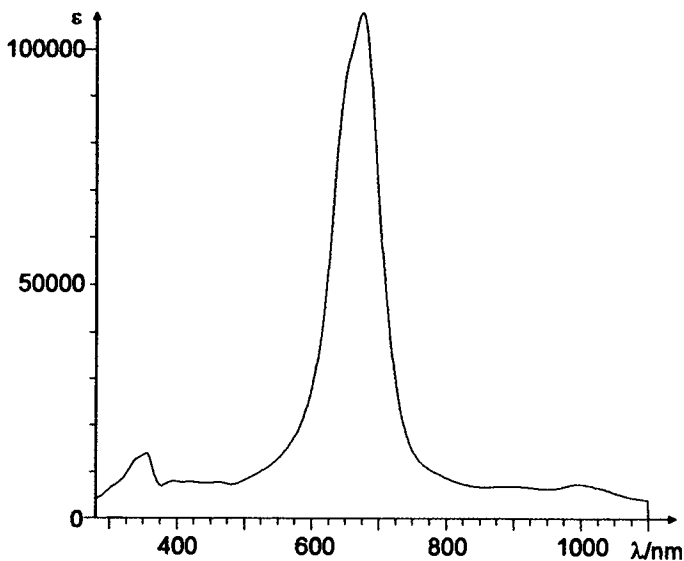


Fig. 5. UV/VIS-Spektrum von **11** (CF_3COOH). $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$: 339 (12900), 355 (14200), 391 (8000), 510 (9000), 675 (108000), 1014 (7100) nm.

3. Diskussion der Ergebnisse. – In dem hier beschriebenen Tetraepoxy[22]-annulen(2.2.2.0) **4** liegen völlig andere Bindungsverhältnisse vor als in den Tetraepoxy[22]annulen(3.0.3.0) **2** und -(2.1.2.1) **3**. Das Annulen **4** ist ein hochdynamisches System, in dem die (*E*)-Ethendiyl-Brücke um die benachbarten σ -Bindungen rotiert, in **2** und **3** besitzen die σ -Bindungen wegen der Entaromatisierung der Furan-Ringe partiellen Doppelbindungscharakter, eine Moleküldynamik ist nicht möglich. Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** (δ 6,70–7,60, 3,59 bei -130° , $\Delta\delta$ 4,01) ist ebenfalls völlig verschieden von dem von **2** (δ 10,40, $-5,92$, $\Delta\delta$ 16,32) und von **3** (δ 10,35, $-5,26$, $\Delta\delta$ 15,61).

Rein formal lassen sich diese elektronisch bedingten spektroskopischen Unterschiede zwischen **2**, **3** und **4** damit deuten, dass die 22π -Aromatizität in **2** und **3** mit einer Aufhebung der Furan- 6π -Systeme erkauft werden muss, während in **4** der 22π -Perimeter ohne Verlust der Furan-Aromatizität möglich ist.

Die Absolutwerte von $\Delta\delta$ sind offenbar unabhängig von der Diatropie bzw. Paratropie des Systems. In den antiaromatischen [24], [28]- und [32]Porphyrinoiden mit intakten Furan-Ringen liegen die $\Delta\delta$ -Werte – wie beim aromatischen Annulen **4** – bei 3,92–7,10 ppm. Im neutralen, aromatischen Diepox[18]annulen(5.5), in dem die Furan-Aromatizität ebenfalls aufgehoben ist, beträgt der $\Delta\delta$ -Wert 15,89 ppm.

Experimenteller Teil

Allgemeines. UV/VIS-Spektren: Spektrometer Hitachi U-2000, $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ in nm. NMR-Spektren: Bruker-ARX-400- (^1H 400,13 MHz; ^{13}C 100,61 MHz) bzw. AC-250-Spektrometer (^1H 250,13 MHz); δ in ppm bzgl. SiMe_4 ($= 0$ ppm), J in Hz. MS: Spektrometer Finnigan-MAT-311A und 112S (EI) bzw. Finnigan-MAT-95 (FAB, FD), m/z (rel. %).

Berechnungen. Die quantenmechanischen Berechnungen erfolgten auf semiempirischem AM1-Niveau mit RHF-Formalismus und ohne Symmetrie-Restriktionen, Programm VAMP 5.01 [15]. Die Berechnung der Ener-

giehyperfläche erfolgte durch systematische Variation der Diederwinkel ('keyword' GRID), die Übergangszustände wurden mit den 'keywords' NS01A bzw. TS weiter optimiert. Alle gefundenen stationären Punkte wurden durch Schwingungsanalysen überprüft ('keyword' FORCE, keine negativen Eigenfrequenzen für Minima, genau eine negative Eigenfrequenz für Übergangszustände).

(*E*)-5,5'-(*Ethen-1,2-diyl*)bis[*furan-2-methanol*] (7). Unter Lichtausschluss wird Dicarbaldehyd **6** (432 mg, 2,00 mmol; Schmp. 256–257°; kirschrote Nadeln aus DMF, schwarz-violette Nadeln aus MeCN) in einer Mischung aus 30 ml EtOH, 30 ml THF und 0,5 ml 2N NaOH bei 0° suspendiert und mit 84 mg (2,22 mmol) NaBH₄ versetzt. Nach 1,5 h lässt man auf RT. erwärmen und rührt noch 16 h weiter. Zur rot-braunen Lsg. werden 200 ml H₂O gegeben, nach dem Abtrennen der org. Phase wird die wässr. Phase noch 3 × mit 50 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Das kristallisierende Produkt wird abgesaugt und mit wenig Et₂O gewaschen. Nach dem Abziehen des Lsgm. erhält man **7** als gelbes Pulver, das mit etwas Et₂O gewaschen wird: 375 mg (86%) **7**. Schmp. 136°. ¹H-NMR (250 MHz, (D₆)DMSO): 6,74 (s, 2 H, =CH); 6,47, 6,33 (AB, ³J = 3,2, 4 H, Furan); 5,25 (t, ³J = 5,7, 2 H, OH); 4,40 (d, 4 H, CH₂); gemäss ¹³C-Satelliten für *s* bei 6,74 ppm liegt die (*E*)-Konfiguration (³J = 16,6) vor. Anal. ber. für C₁₂H₁₂O₄ (220,2): C 65,40, H 5,49; gef.: C 65,76, H 5,80.

{(*E*)-*Ethen-1,2-diylbis*[*furan-5,2-diylbis*(*methylen*)]}bis[*triphenylphosphonium*]-dibromid (**8**). Eine Lsg. von 374 mg (1,70 mmol) **7** in 10 ml trockenem DMF wird mit 1,19 g (3,46 mmol) Triphenylphosphin-hydrobromid versetzt und unter Lichtausschluss 3 d bei RT. gerührt. Dann wird im Ölpumpenvakuum eingedampft und der verbleibende Rückstand mit Et₂O mehrmals aufgeschlämmt und über eine Fritte filtriert. 1,09 g (74%) **8**. Hell-braunes Pulver. Schmp.: Zers. ohne Schmelzen. ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)DMSO): 7,79–7,68 (m, 30 H, Ph); 6,40; 6,35 (AB, ³J = 3,5, 4 H, Furan); 5,78 (s, 2 H, =CH); 5,49 (d, ³J(P,H) = 15,6, 4 H, CH₂). ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, (D₆)DMSO, ext. H₃PO₄): 21,27 (s).

(1Z,3Z,5Z,7Z,9Z,11Z,13Z,15Z,17Z,19Z,21Z)-1,4:5,8:11,14:17,20-Tetraepoxy[22]annulen (= Tetraepoxy-*[22]annulen*(2.2.2.0); **4**), (1Z,3Z,5Z,7Z,9Z,11Z,13Z,15E,17Z,19Z,21Z,23Z,25Z,27Z,29Z,31Z,33Z,35Z,37E,39Z,41Z,43Z)-1,4:5,8:11,14:17,20:23,26:27,30:33,36:39,42-Octaepoxy[44]annulen (= Octaepoxy[44]porphyrinoid-(2.2.2.0.2.2.2.0); **9**) und (1Z,3Z,5Z,7Z,9Z,11Z,13Z,15E,17Z,19Z,21Z,23Z,25Z,27Z,29Z,31Z,33Z,35Z,37E,39Z,41Z,43Z,45Z,47Z,49Z,51Z,53Z,55Z,57Z,59E,61Z,63Z,65Z)-1,4:5,8:11,14:17,20:23,26:27,30:33,36:39,42:45,48:49,52:55,58:61,64-Dodecaepoxy[66]annulen (= Dodecaepoxy[66]annulen(2.2.2.0.2.2.0.2.2.0); **10**). Zu einer Lsg. von 285 mg (1,50 mmol) Dicarbaldehyd **5** (Schmp. 258–260°) und 1,30 g (1,50 mmol) **7** in 300 ml trockenem DMF wird bei 90° eine Lsg. von 27,8 mg (4,00 mmol) Li-Sand in 75 ml trockenem MeOH innerhalb von 20 h über ein Mariott'sches Rohr zugetropft. Nach insgesamt 24 h wird auf 50 ml eingengt, mit 100 ml ges. NH₄Cl-Lsg. und 200 ml ges. NaCl-Lsg. versetzt und mit 4 × 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird getrocknet (Na₂SO₄), eingedampft und der Rückstand zuerst an Al₂O₃ (neutral 2,5% H₂O, CH₂Cl₂, Entfernung von polymeren Produkten) und dann an Kieselgel (CHCl₃, Petrolether (40–60) 1:1) chromatographiert. Die gelbe Fraktion liefert 67 mg (15%) **4**. Rot-violette, metallisch glänzende Nadeln. Schmp. (aus CH₂Cl₂/Petrolether (40–60)) 169–170°. ¹H-NMR-Daten (400 MHz, (D₈)THF, 21°): 5,97 (br. s, H–C(11), H–C(12)); 6,60 (dd, ³J(3,2) = 3,4, ⁴J(3,5) = 0,8, 2 H, H–C(3)); 7,01 (d, ³J(2,3) = 3,4, 2 H, H–C(2)); 6,87, 6,90 (AB, ³J(8,9) = 3,4, 4 H, H–C(8), H–C(9)); 6,79 (dd, ³J(5,6) = 12,4, ⁴J(5,3) = 0,8, 2 H, H–C(5)); 6,84 (d, ³J(6,5) = 12,4, 2 H, H–C(6)). ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): 152,4, 151,2, 150,4, 145,1 (C(1), C(4), C(7), C(10)); 117,4, 108,7 (C(8), C(9)); 115,3 (C(11), C(12)); 114,4 (C(6)); 113,9 (C(5)); 113,3 (C(3)); 111,1 (C(2)). EI-MS (70 eV): 344 (4, [M + 2H]⁺), 343 (24, [M + H]⁺), 342 (100, M⁺), 171 (9, M²⁺). Anal. ber. für C₂₂H₁₄O₄ (342,3): C 77,19, H 4,12; gef.: C 78,34, H 4,52.

Die auf der Säule verbliebenen drei dunkelroten Zonen werden mit THF/Cyclohexan 1:1 eluiert. Nochmalige Chromatographie (Kieselgel, THF/Petrolether 2:3) unter Lichtausschluss liefert als *Fr. 1* 26 mg (5%) **9**. Schwarzes Pulver. Schmp. 186–188°. UV/VIS (CHCl₃): 287 (118600), 366 (28200), 478 (105200), 506 (100600). FI/FD-MS (CH₂Cl₂): 686 (3, [M + 2H]⁺), 685 (35, [M + H]⁺), 684 (100, M⁺).

Die *Fr. 2* und *3* enthalten Gemische von **9** und **10**. Ausbeute < 1%. UV/VIS (CHCl₃; *Fr. 2*): 283 (94000), 344 (22700), 381 (17100), 467 (87500), 497 (79200). UV/VIS (CHCl₃; *Fr. 3*): 291 (101300), 372 (19000), 486 (92900), 516 (93500). FI/FD-MS (CH₂Cl₂): 1028 (1, [M + 2H]⁺), 1027 (6, [M + H]⁺), 1026 (24, M⁺), 686 (1, [M + 2H]⁺), 685 (8, [M + H]⁺), 684 (100, M⁺), 513 (4, M²⁺), 342 (2, M²⁺).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274; F. Sondheimer, R. Wolovsky, *ibid.* **1962**, *84*, 260; F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.* **1963**, *7*, 363; M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky, A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4307.

- [2] F. Sondheimer, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4863; G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *34*, 4083; J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *25*, 573.
- [3] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143; s. auch M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1737; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1693.
- [4] E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 450; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 411.
- [5] G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1211; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1151.
- [6] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 445; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 406; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557.
- [7] O. Scharfe, Dissertation, Universität Köln, 1992; J. L. Sessler, St. J. Weghorn, 'Expanded, Contracted and Isomeric Porphyrins', *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Elsevier Science Ltd., Oxford, 1997, Vol. 15, S. 239.
- [8] G. Märkl, R. Ehrl, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 93.
- [9] R. Grigg, J. A. Knight, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 976; G. Märkl, Th. Knott, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11763.
- [10] Th. Kaufmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 321; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 291; Th. Kaufmann, H. Lexy, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3667.
- [11] Yu. K. Yur'ev, D. Ekkhardt, *Zh. Obs. Khim.* **1960**, *31*, 3536; H. Sauer, Dissertation, Universität Regensburg, 1997.
- [12] a) U. Striebl, Dissertation, Universität Regensburg, 1993; b) G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, St. Dove, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 14.
- [13] H. Saikachi, H. Ogawa, K. Sato, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 97.
- [14] M. Bröring, J. Jendry, L. Zander, H. Schmickler, J. Lex, Y.-D. Wu, M. Nendel, J. Chen, D. A. Plattner, K. N. Houk, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2709; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2515.
- [15] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, M. Nendel, D. A. Plattner, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2705; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2511.
- [16] A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Clark, 'Programm VAMP 5.0', Oxford Molecular Ltd.; Semiempirische AM1-Methode: M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.

Eingegangen am 29. Dezember 1997